

多级树状纳米结构聚苯胺的电化学制备

翁少煌²,周剑章^{1*},林仲华¹,林新华²

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

2. 福建医科大学药学院药物分析学系, 福建 福州 350004)

摘要: 建立一种无模板的恒电位电聚合方法, 可在室温下制备对甲基苯磺酸(*p*-TSA)掺杂的多级树状纳米结构聚苯胺(PANI). 根据电聚合曲线分析了 PANI 的聚合机理. 扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)观察表明制备的 PANI 具有均匀的多级树状纳米结构. 紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和红外光谱(FTIR)则显示所制备的 PANI 为掺杂态. 该电沉积方法具有简便、易操作的特点, 还可应用于其它纳米结构导电聚合物的可控制备.

关键词: 电化学制备; 多级树状纳米结构; 聚苯胺

中图分类号: O646

文献标识码: A

随着纳米科学技术、导电聚合物的发展, 纳米结构导电聚合物的研究引起了科研工作者的极大兴趣. 纳米结构导电聚合物不仅具有导电聚合物自身质轻、价廉的特点, 同时由于它的纳米尺度, 能够发挥许多常规材料所不可替代的作用. 有关可控纳米结构导电聚合物的制备方法目前主要有硬模板法^[1-2]、软模板法^[3]和无模板法^[4]等. 但这些方法大多是制备一维纳米结构的聚苯胺. 近来, 多级纳米结构的导电聚合物, 具有可控的调节物理、化学以及表面性质的特点, 受到了越来越多的关注^[5]. 如 Zhu 等^[6]采用了在有机功能酸全氟癸二酸(Perfluorosebacic Acid, PFSEA)存在的情况下制得了三维盒状的聚苯胺空心球. 相似地, 采用有机功能酸全氟辛基磺酸(Perfluorooctane Sulfonic Acid, PFOSA)也可以制得具有超疏水的红毛丹状聚苯胺空心球^[7]. Guo 等采用 SDS 作表面活性剂形成的模板制备了矩形结构的聚苯胺亚微米管^[8]和多级结构的聚苯胺纳米管^[9]. 然而, 很少有文献报道采用电化学直接制备多级聚苯胺纳米结构而不使用任何模板. 本文利用恒电位电聚合方法在 ITO 导电玻璃表面无模板直接制备多级树状纳米结构的聚苯胺, 并对其形貌、光谱性质和电化学性质做了表征.

1 实验

1.1 试剂与仪器

苯胺经减压蒸馏精制后使用, 对甲基苯磺酸(*p*-TSA), 分析纯(国药集团化学试剂有限公司). 氧化铟锡导电玻璃(ITO): 电阻率为 25~35 Ω·cm²(厦门爱特欧公司). 溶液均用 Millipore 纯净水配制. 电化学实验使用 CHI630B 电化学分析仪(上海辰华). 三电极体系: 工作电极为 ITO 电极, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE).

ITO 电极的准备: 将 ITO 割成 1 cm × 3 cm 的尺寸, 然后用去污粉煮沸 20 min. 煮过的 ITO 依次用丙酮、乙醇、丙酮、乙醇、乙醇、超纯水及超纯水超声清洗 12 min, 之后在超纯水中浸泡备用, 电聚合前用氮气吹干.

1.2 多级树状纳米结构聚苯胺的电化学制备

配置 0.1 mol·L⁻¹ 苯胺 + 1 mol·L⁻¹ *p*-TSA 水溶液. 室温下, 由三电极体系恒电位阳极氧化聚合制备 PANI. 实验之前, 于 -0.2~0.9 V 电位区间, 以 100 mV·s⁻¹ 扫描 1 个循环, 之后控制电位 0.9 V 聚合生长 5 min. 聚合完毕, 用超纯水小心淋洗, 真空干燥 2 h.

1.3 表征

扫描电镜(SEM)分析使用 S-4800 场发射扫描

收稿日期: 2011-11-16, 修订日期: 2012-01-05 * 通讯作者, Tel: (86-592)2189663, E-mail: jzzhou@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21021002)、福建省自然科学基金(No. 2011J05023)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题和福建医科大学博士启动基金(No. 2010BS006)资助

电子显微镜(日本 Hitachi 公司);透射电镜(TEM)分析使用 FEI Technai 30 型透射电子显微镜(Philips 公司);紫外可见吸收光谱使用 Cary 5000 紫外可见近红外分光光度计(美国 Varian 公司),固体透射模式;红外光谱使用 Avatar 360 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),样品用 KBr 压片制得。

2 结果与讨论

2.1 电聚合曲线

从图 1 可见,在 ITO 电极上苯胺聚合的起始氧化电位大于 0.80 V(A),比碳电极和 Au 电极的起始氧化电位均高,这可归因于不同电极的结构和

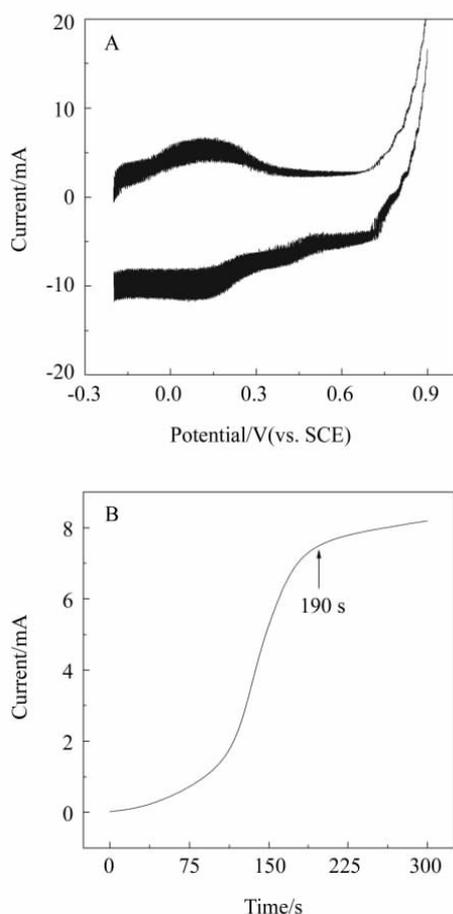


图 1 ITO 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ANI/ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-TSA 溶液中的循环伏安曲线(A,扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)及聚苯胺生长的阳极电流-时间曲线(B,恒定电位 0.9 V)

Fig. 1 Cyclic voltammogram of the ITO electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ANI/ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-TSA solution(A, scan rate was $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) and anodic current as a function of deposition time for PANI growth(B, the potential was set at 0.9 V)

表面状态不同,以至于反应刚发生时形成苯胺阳离子的难度互不相同^[10-11]。研究表明,在初始的伏安扫描中电极表面首先生成少量的苯胺阳离子自由基;随着扫描电位正移至 0.9 V ,电极表面生成的苯胺阳离子自由基不断增多,并相互叠加。由于电聚合过程存在自催化作用,开始阶段由苯胺阳离子自由基聚合形成苯胺寡聚体,而苯胺寡聚体的氧化电位又比较低,当聚合电位控制在 0.9 V 下,形成的苯胺低聚体还会再次被氧化,并在氧化了的苯胺寡聚体链上继续发生苯胺聚合,伴随聚苯胺不断地在电极表面生成,对应的氧化电流亦随时间上升(B)^[12-14]。可以看出,当时间延长至 190 s 时,其阳极(氧化)电流即达极限电流(B),表现出聚苯胺的快速生长,并且达到稳定状态。这可能是早先生成的聚苯胺覆盖了整个电极表面,之后再以此为基底进一步聚合生成覆盖在上面的聚苯胺。

2.2 多级树状聚苯胺纳米结构的形貌

1) SEM 表征

图 2 是电聚合制备的 PANI-TSA 的扫描电镜照片,可以看出,低倍数下(A)大面积的 PANI-TSA 表现出纤维束结构,束中各根纤维相互紧密连接形成一个类似树枝状的多级结构聚集体,聚集体之间又相互连接形成了疏松多孔的结构。在较高倍数下(B, C),PANI 多级结构显示出明显树枝状的结构,首先是一个直径相对较大($250 \sim 350 \text{ nm}$)的 PANI 纤维起了“树干”的作用,以此作为支撑后续形成的直径大约为 $150 \sim 200 \text{ nm}$ 的 PANI 纳米纤维,看上

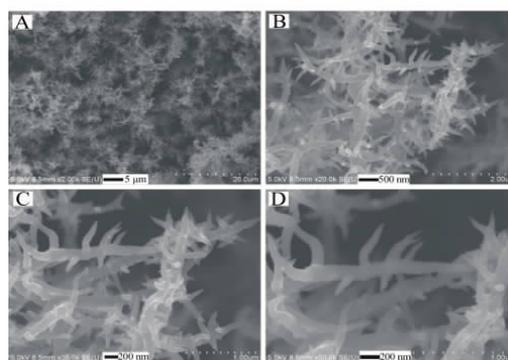


图 2 对甲基苯磺酸掺杂聚苯胺的 SEM 照片
放大倍数: A. $\times 2000$; B. $\times 20000$; C. $\times 35000$;
D. $\times 50000$

Fig. 2 Typical SEM images of the PANI-TSA with different resolutions

A. $\times 2000$; B. $\times 20000$; C. $\times 35000$; D. $\times 50000$

去就像是“树干”的“旁枝”，“旁枝”上面还延伸生长着直径大约 100 nm，长数百纳米的 PANI 纳米棒。从更高倍的 SEM 照片 (D) 还可看出，一些 PANI 纳米棒上面还长有直径大约 20 ~ 30 nm 的 PANI 纳米针，形成了相互连接的聚苯胺纳米多级结构。这说明聚合过程中，由于生长速率较快，溶液中的苯胺在原先生成的纤维状聚苯胺表面直接聚合从而形成了多级树状纳米结构的聚苯胺。

2) TEM 表征

图 3 是电聚合制备的 PANI-TSA 的透射电镜照片。可以清楚地看出电聚合制备的 PANI 具有多级树枝状的纳米结构 (A)。A 中 a 区域经放大后 (B)，可看出该区域主要是一个以直径较大 (250 ~ 350 nm) 的 PANI 纳米纤维为基底，并在它的表面结合连接着直径较小 (150 ~ 200 nm) 的 PANI 纳米纤维，其上还连接有 PANI 纳米棒 (直径为 100

nm，长度数百纳米)。又从 A 中 b 区域的放大 (C) 看出，树枝状的 PANI 的微结构之间相互独立，交叉形成网络状结构。其中直径最大的 PANI 纳米纤维可延伸生长 150 ~ 200 nm，而且纤维表面连接有 PANI 纳米棒，这些纳米棒表面有的还连接生长着 PANI 纳米针。以上 TEM 结果与 SEM 的结果是一致的，说明了恒电位电聚合制备的 *p*-TSA 掺杂的 PANI 具有多级树状纳米结构。

2.3 多级树状聚苯胺纳米结构的光谱表征

1) UV-Vis 表征

图 4 是多级树状的 PANI 的 UV-Vis 吸收谱图。如图，出现 2 个吸收峰分别位于 330 nm 和 450 nm 处，此外还在 950 nm 左右出现 1 个宽峰。其中 330 nm 的吸收峰可归属于苯环之间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收，而 450 nm 和 950 nm 处的吸收峰则通常被认为与掺杂态和极化子吸收相关的谱带^[15-16]，这说

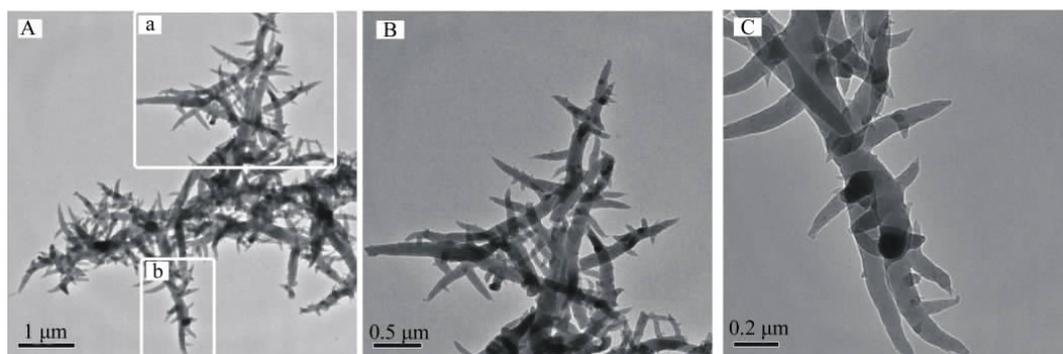


图 3 对甲基苯磺酸掺杂聚苯胺的 TEM 照片

A. 低倍数图; B. 分图 A 中“a”区域的放大; C. 分图 A 中“b”区域的放大

Fig. 3 Typical TEM images of the PANI-TSA

A. low resolution; B. the enlarged image of region “a” in A; C. the enlarged image of region “b” in A

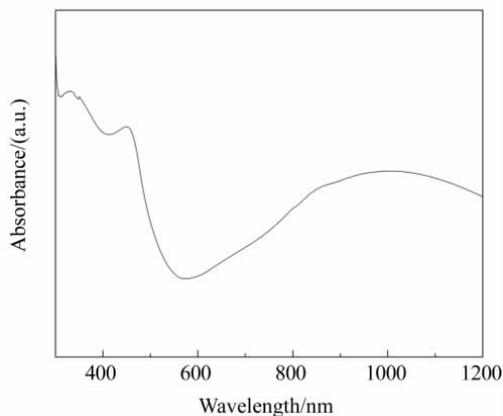


图 4 多级树状纳米结构聚苯胺的紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectrum of as-prepared hierarchical dendritic nanostructure PANI

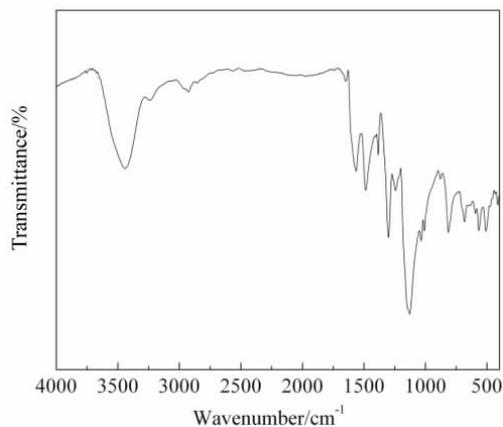


图 5 多级树状纳米结构聚苯胺的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectrum of as-prepared hierarchical dendritic nanostructure PANI

明该测试样品为掺杂导电态聚苯胺。

2) FTIR 表征

图 5 是多级树状 PANI 的 FTIR 谱图。图中 1564 和 1487 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于醌环和苯环的 C=C 的伸缩振动; 位于 1301 和 1243 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于 C—N 和 C—N⁺ (聚苯胺的极化子) 的伸缩吸收。这些特征吸收峰说明了恒电位制备的 *p*-TSA 掺杂的 PANI 是 ES 态^[15,17]。此外, FTIR 在 1039 和 509 cm^{-1} 还出现—SO₃H 基团的吸收峰, 说明掺杂离子 TSA⁻ 的存在^[18]。

2.4 多级树状聚苯胺纳米结构的电化学性质

众所周知, 聚苯胺在酸性溶液中可以用电化学方法进行可逆的掺杂和反掺杂, 随着电位的扫描, 其氧化还原态会发生可逆的变化。图 6 示出多级树状 PANI 在 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液的循环伏安曲线, 可以看出多级树状 PANI 在 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液中有两对可逆的氧化还原峰, 其中处在 0.15 V 的第 1 对氧化还原峰对应于聚苯胺从还原态到部分氧化态的转变, 而 0.75 V 处的第 2 对氧化还原峰则表征了聚苯胺从部分氧化态到氧化态的转变。以上 CV 扫描说明了多级树状 PANI 具有典型的电化学可逆氧化还原性, 而且其氧化态随着电位的转变而发生变化。电沉积聚合得到的多级树状 PANI 具有良好的导电性和电化学活性。

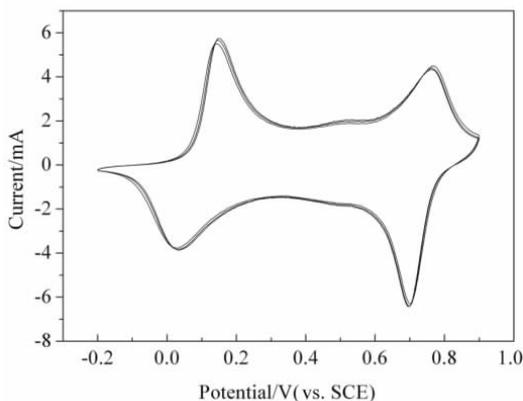


图 6 多级树状纳米结构聚苯胺在 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液的循环伏安图 (扫描速率为 20 mV·s⁻¹)

Fig. 6 Cyclic voltammograms of as-prepared hierarchical dendritic nanostructure PANI in 0.1 mol·L⁻¹ HCl solution with a scan rate of 20 mV·s⁻¹

3 结 论

应用恒电位电聚合、无模板法制备的多级树状

纳米结构的对甲基苯磺酸掺杂聚苯胺具有掺杂导电态的性质、良好的导电性和可调节的氧化还原态。这种电化学合成方法简单方便, 可以拓展至其它新型纳米结构导电聚合物的制备。

参考文献(References):

- [1] Zhou J Z (周剑章), Weng S H (翁少煌), Lin Z H (林仲华). Redox state of polyaniline nanodot and its coulomb staircase effect[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2009, 15(3): 241-244.
- [2] Qi Li (齐丽), Zhou J Z (周剑章), Weng S H (翁少煌), et al. Size effect of conductivities of polyaniline nanowires [J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2007, 28(3): 562-564.
- [3] Wan M X. Some issues related to polyaniline micro-/nanostructures[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(12): 963-975.
- [4] Li D, Kaner R B. Shape and aggregation control of nanoparticles: Not shaken, not stirred[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(3): 968-975.
- [5] Zhou C Q, Han J, Guo R. Controllable synthesis of polyaniline multidimensional architectures: From plate-like structures to flower-like superstructures[J]. Macromolecules, 2008, 41(17): 6473-6479.
- [6] Zhu Y, Li J M, Wan M X, et al. 3D-boxlike polyaniline microstructures with super-hydrophobic and high-crystalline properties[J]. Polymer, 2008, 49(16): 3419-3423.
- [7] Zhu Y, Hu D, Wan M X, et al. Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline[J]. Advanced Materials, 2007, 19(16): 2092-2096.
- [8] Zhou C Q, Han J, Guo R. Dilute anionic surfactant solution route to polyaniline rectangular sub-microtubes as a novel nanostructure[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(16): 5014-5019.
- [9] Zhou C Q, Han J, Guo R. Synthesis of polyaniline hierarchical structures in a dilute SDS/HCl solution: Nanostructure-covered rectangular tubes[J]. Macromolecules, 2009, 42(4): 1252-1257.
- [10] Zhang X T, Song W H. Potential controlled electrochemical assembly of chiral polyaniline with enhanced stereochemical selectivity[J]. Polymer, 2007, 48(19): 5473-5479.
- [11] Zhang X T, Song W H, Harris P J F, et al. Electrodeposition of chiral polymer-carbon nanotube composite films [J]. ChemPhysChem, 2007, 8(12): 1766-1769.
- [12] Li W G, Wang H L. Electrochemical synthesis of optically active polyaniline films[J]. Advanced Functional Mate-

- rials, 2005, 15 (11): 1793-1798.
- [13] Shim Y B, Park S M. Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth[J]. Synthetic Metals, 1989, 29(1): 169-174.
- [14] Wei Y, Jang G W, Chan C C, et al. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(19): 7716-7721.
- [15] Xing S X, Zheng H W, Zhao G K. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method[J]. Synthetic Metals, 2008, 158(1/2): 59-63.
- [16] MacDiarmid A G, Epstein A J. Secondary doping in polyaniline[J]. Synthetic Metals, 1995, 65(1/3): 85-92.
- [17] Zhang L J, Peng H, Kilmartin P A, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and polyaniline bilayer nanostructures with high conductivity and electrocatalytic activity[J]. Macromolecules, 2008, 41(20): 7671-7678.
- [18] Neoh K G, Pun M Y, Kang E T, et al. Polyaniline treated with organic acids: Doping characteristics and stability[J]. Synthetic Metals, 1995, 73(3): 209-215.

Electrochemical Synthesis of Hierarchical Dendritic Polyaniline Nanostructures

WENG Shao-huang², ZHOU Jian-zhang^{1*}, LIN Zhong-hua¹, LIN Xin-hua²

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. Department of Pharmaceutical Analysis, Faculty of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

Abstract: In this work, the *p*-TSA doped and hierarchical dendritic nanostructured polyanilines(PANI) have been prepared by potentiostatic electropolymerization without using any templates at room temperature. The mechanism of the polymerization has been discussed according to the electrodeposition curves. Scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM) were employed to confirm the formation of uniform hierarchical dendritic structure on PANI. UV-Vis spectroscopy(UV-Vis) and infrared spectroscopy(FTIR) proved that the prepared PANI is in the form of emeraldine salt. The templateless electrodeposition method is simple, easy to operate, can be applied to fabricate other nanostructures of conducting polymers.

Key words: electrochemical synthesis; hierarchical dendritic nanostructure; polyaniline